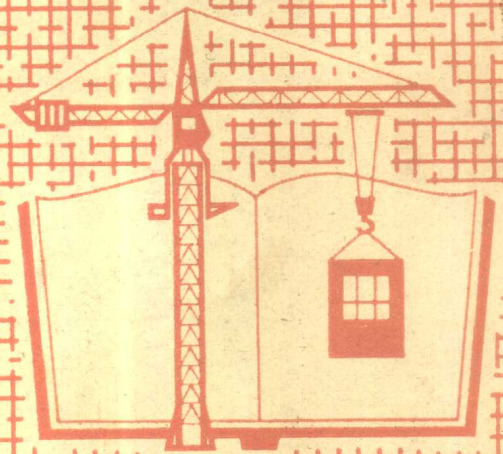


固体材料结构基础

张孝文 薛万荣 杨兆雄



高等学校试用教材

中国建筑工业出版社

高等学校试用教材

固体材料结构基础

张孝文 薛万荣 杨兆雄

中国建筑工业出版社

本书是为陶瓷专业编写的基础理论教材，编者从原子结构到陶瓷材料的显微结构，对固体材料内部组织结构各个层次的特点及有关基础理论作了简要的叙述。主要内容包括原子结构的量子力学基础、原子间的键合、晶体几何基础、晶体结构、固体能带论简介、晶格热振动和热缺陷、晶体中的位错、固溶体、非晶态固体和陶瓷材料的显微结构。本书着重介绍基础知识，对其他材料专业的师生及从事材料科学和工程的有关科技人员也有参考价值。

高等学校试用教材
固体材料结构基础
张孝文 薛万荣 杨兆雄

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：787×1092毫米 1/16 印张：18³/₄，字数：456千字
1980年7月第一版 1980年7月第一次印刷
印数：1—2,610册 定价：1.95元
统一书号：15040·3860

编 者 的 话

本书系根据1978年5月在广州召开的“陶瓷专业教材大纲会议”上讨论制定的大纲所编写。

陶瓷材料由于具有各种特殊性能，已在国民经济及国防建设的各个技术领域中得到愈来愈广泛的应用。为适应培养材料科学及材料工程技术人员的要求，有关学校确定设立固体材料结构基础这门课程，以加强材料科学的基础理论。按照大纲要求，本书主要从原子结构到陶瓷材料的显微结构等各个层次及类别上来说明这些结构的特征及有关规律，使学生对可能影响材料性能的结构因素具有较深入及广泛的基础知识。

本书共分十章，第八章由南京化工学院薛万荣编写，第十章由华南工学院杨兆雄编写，清华大学张孝文负责其余各章的编写及最后统稿。

初稿写就后，组成了编审委员会，由中国科学院物理所吴乾章担任主审。1979年6月上旬在上海召开了编审委员会，中国科学院物理所陈万春、中国科学院上海硅酸盐研究所郭常霖、上海科学技术大学李中和参加了本书审定工作，参加审稿会的还有北京工业大学王运等。在审稿会上大家提出了很多宝贵的修改意见，会后根据审稿意见作了修改。

限于编者水平，加以在有关各校的陶瓷专业中按这样内容设置课程及编写教材也缺乏经验，因此本书错误及缺点在所难免，我们诚恳地希望使用本书的教师、学生及读者提出宝贵修改意见，以便将来作进一步改进。

目 录

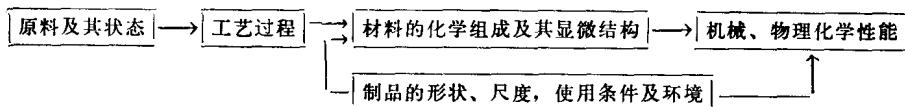
绪言	1	第五章 固体能带论简介	172
第一章 原子结构的量子力学基础	4	第一节 索末菲的自由电子理论	173
第一节 经典力学的困难及旧量子说的诞生	4	第二节 周期性势场中的电子波函数	176
第二节 波、粒二象性	10	第三节 能带理论简述	177
第三节 波函数的物理意义及其性质	12	第四节 金属、半导体和绝缘体	182
第四节 海森堡测不准原理	15	第五节 一维周期性势场中的电子波函数——布洛赫波的推导	187
第五节 薛定谔方程	20	第六章 晶格热振动和热缺陷	191
第六节 一维势垒问题	23	第一节 晶格热振动	191
第七节 氢原子和类氢离子的电子结构	26	第二节 离子晶体的红外吸收	199
第八节 多电子原子结构	42	第三节 热缺陷	200
附 常用物理常数表	50	第四节 原子缺陷表示法及其应用	204
第二章 原子间的键合——共价键及离子键的本质	51	第七章 晶体中的位错	207
第一节 分子及晶体中的键合类型	51	第一节 位错的提出	207
第二节 价键理论	54	第二节 两种基本的位错模型	211
第三节 分子轨道理论	65	第三节 柏氏矢量	214
第四节 金属络合物中的化学键	72	第四节 位错的弹性性质	217
第五节 离子晶体的结合力和结合能	75	第五节 位错的运动和增殖机制	220
第三章 晶体几何基础	80	第六节 位错密度及晶体质量	223
第一节 晶体结构和空间点阵	80	第八章 固溶体	227
第二节 晶体的宏观对称性	82	第一节 固溶体的概念及其分类	227
第三节 布拉维点阵与晶系	86	第二节 固溶体生成的热力学观点	229
第四节 点群	90	第三节 置换固溶体	233
第五节 点阵几何元素的表示法	99	第四节 间隙固溶体	238
第六节 微观对称和空间群	106	第五节 固溶体的研究方法	239
第七节 倒易点阵	112	第六节 有序-无序转变	240
第八节 极射赤面投影	115	第九章 非晶态固体	244
第九节 晶体的对称性及其与物理性质的关系	121	第一节 玻璃的一般特点	244
附 晶体学中常用到的一些几何关系	126	第二节 玻璃的结构	246
第四章 晶体结构	130	第三节 玻璃体形成的条件	253
第一节 密堆和配位	130	第四节 玻璃中的相分离	258
第二节 结晶化学中用到的一些主要化学键参数	134	第五节 玻璃的性质	262
第三节 离子化合物结合的几个规则	144	第六节 玻璃陶瓷及其他非晶态材料	265
第四节 陶瓷材料中的典型结构	146	第十章 陶瓷材料的显微结构	271
第五节 硅酸盐结构	158	第一节 陶瓷材料的显微结构特征	271
第六节 同质异构现象	169	第二节 晶粒	274
		第三节 表面及界面的结构特征	276
		第四节 晶界	277
		第五节 气孔及裂隙	279
		第六节 某些陶瓷材料的显微结构	281
		主要参考资料	294

绪 言

传统的陶瓷工业制品如日用瓷、建筑瓷等主要是以天然硅酸盐矿物为原料，经过原料制备、配料、成型、烧成等工艺而制成的。最近几十年来，具有各种独特性能的新型陶瓷材料已经迅速发展起来。它具有耐高温、耐腐蚀、硬度高、强度大等优点，作为高温结构材料有广阔的前途。电介质陶瓷、半导体陶瓷、压电铁电陶瓷、磁性瓷、核燃料陶瓷等功能陶瓷材料也正在各个技术领域得到愈来愈广泛的应用。新材料的不断出现，新功能的发现，新应用的开拓，使陶瓷材料在发展工业、农业、国防及科学技术事业中的地位和作用日益重要。对陶瓷的概念也不应该再局限在传统陶瓷的范围内了。

从化学结合力的角度来区别，固体材料包括金属材料、无机非金属材料及高分子材料三大主要类别。陶瓷材料则是以离子键及共价键为主要结合力的无机非金属固体材料的主要分支。它在工艺上的主要特点是先成型后烧成（但不是唯一的）。从组织结构及状态上来看多数陶瓷材料可能包括晶体相、玻璃相及气孔，但无气孔的致密陶瓷也正受到重视而进行广泛的研究及应用。有些陶瓷材料也不一定包含有玻璃相。陶瓷作为粉末烧结体总是一种多晶材料，而且即使使用纯度很高的单相原料，在烧成后也很难避免有第二相存在。很多无机非金属单晶材料因为具有非常优异性能也得到愈来愈广泛的应用及发展。

各种固体材料所以具有不同的机械、物理、化学性能，主要是由材料的化学组分（包括主要成分、外加剂及工艺过程中引进的杂质）及结构状况（包括原子在固体内的排列方式及组态、化学键的种类、固体中的电子态、实际晶体中的缺陷及显微结构状况等）所决定的。在化学组成确定后，工艺是控制结构的主要手段，材料使用过程中的性能变化（如疲劳、老化、失效等）也是以使用条件（如温度、负荷、电磁场、化学环境等）为外因主要通过结构的变化而起作用的。因此研究结构与性能的关系无疑是材料科学的主要任务之一。当然对制品及器件来说，除了材料性质以外，宏观外形及尺度（如薄膜厚度）对性能也会有重大影响，但就材料研制来说重点还是结构与性能的关系。组分、结构、工艺、性能及使用条件相互间的主要关系可简要地表述如下：



本课程的主要任务是从材料内部结构的不同层次及类别上来说明这些结构的特点及其规律，使学生对影响材料性能的结构因素具有较广泛的知识。有了这些知识才能更好地理解和掌握工艺条件对结构形成的作用及影响；才能更好地了解材料各种性能的起因并自觉控制其变化。在阐述上将以陶瓷材料为重点，但各种材料的结构特征有很大的共性，为保持理论的系统及完整，我们在学习上也不应该只受陶瓷材料的局限。

影响材料各种性能的结构层次及类别是十分丰富及多样的。从尺度上来讲，运动范围从只有埃（ \AA ）量级的核外电子结构到微米级的晶粒度以至尺度更大的孔隙、裂纹等均对

材料的不同性能起着不同的作用。毫无疑问，原子或离子的理想排列状况即晶体结构对材料性质有重大影响，但已经发现愈来愈多的性质看来是由实际晶体中所存在的各种缺陷如热振动、空位、位错以至尺度更大的显微结构在起主要作用的。除了晶体结构以外，非晶态固体的结构与性质在陶瓷材料中的作用与地位也是不言而喻的。因此没有关于材料结构各个层次及类别的广泛知识就不可能对材料的各种物理性能有深入的了解。例如原子结构及固体中的电子态的知识对于了解材料的电学性能、磁学性能、瓷及釉的着色等都是不可缺少的。材料的强度性质是一种典型的结构敏感性质，除了与化学键的种类有关外，还与位错、晶粒度、微裂纹等多种结构因素密切有关。至于扩散、离子电导、热传导等性能又在很大程度上取决于间隙原子、空位等晶格缺陷以及晶界、相分布等结构状况。具体地分门别类地研究各种机械、物理性能的代表参数及材料结构状况对它们的影响是有关专业课如“陶瓷材料的物理性能”的任务。本课程则将从原子结构、固体中化学键本质、理想晶体结构（包括原子组态及电子态）、实际晶体中的各种缺陷、固溶体、非晶态及材料的显微结构等不同层次来阐述有关的理论。

对于材料内部组织结构不同层次的名词，在不同学科及文献中使用并不完全统一，为便于学生在学习中统一理解，除了在一些有关章节中将按需要作补充说明外，这里对本书应用到这方面的名词含义，先作一个统一的说明。

结构（或组织结构）是作为广泛意义上，包括从原子结构到肉眼能观察到的宏观结构各个层次的构造状况的通称。对于有特定物理化学内容及尺度的结构，在使用时将在结构前加上定语，如原子结构、分子结构、晶体结构、电畴结构等。宏观结构是指毫米级左右，以及比毫米级还大的尺度范围内的结构状况。微观结构则指原子结构、晶体结构、缺陷等原子、分子水平上的构造状况。对于材料内部不同的晶相、玻璃相及气孔的形态、大小、取向、分布等结构状况我们通用显微结构这个名称，从尺度范围上来讲大体上在目视范围以下，即一般电子显微镜及光学显微镜所观察到的范围。

对材料研究人员来说，最关心的问题莫过于用什么原料、配成什么样的化合物或固溶体，可以制成具有什么性能的材料。按预定的性能来制备材料一直是材料工作者的理想与目标，这就是所谓材料设计的问题。材料设计可以有两个主要途径即演绎法及归纳法。

所谓演绎法就是从普遍原理（如量子力学的基本假设）出发，对所研究材料的微观粒子体系的运动规律进行计算及推理，从而预言其可能的性能。但当前基础理论的发展还没有完全到达这个程度。例如一个实际材料所牵涉到的相互作用的微观粒子数量在 10^{24} 以上，要列出及求解这样一个多体问题的薛定谔方程是不能想象的。但尚未认识的事物并不是不可认识的，事实上象固体中电子结构这类多体问题虽然还不能精确求解，但加以简化及近似处理后已经得到了象能带理论这样出色的成果。可以说，没有以量子力学为基础的固体电子论的指导及预见，半导体材料及电子工业就不可能发展到今天这样的程度。因此材料工作者应该重视、关心、了解并尽可能多的注意及掌握象量子力学、固体物理等基础学科的成就，本教材将介绍一些这方面的基础知识。

同时我们必须强调，材料的性能在很大的程度上是由不同层次的结构所决定的。而象显微结构这一类对材料性能有重大影响的问题，它并不是象量子力学这样基础学科研究的对象，也不会与电子等微观粒子服从同一种运动规律。这就是说只有原子及分子水平的研究并不能概括材料科学的全部内容。材料科学还应该有自己的课题，即需要从具体材料的

实际结构出发来研究它的形成、变化、特征及对各种性能的影响。

现阶段，而且可能还会在相当一段时间内，新材料的探索主要还需要依靠大量的基础性实验工作，即通常所说的“炒菜式”筛送方法。但为了使这种探索性实验更有目的、有成效地进行，可以在现有理论指导下对大量实验数据进行总结来找出规律性东西，这样就可以大大缩小新材料探索的范围，较好的预见不同材料可能出现的性能，这种方法在材料设计上可以称为归纳法。这种方法对材料研制、生产是有积极作用的，因此我们也不应该忽视对经验性及半经验性的规律的学习。由于材料的很多性质是结构敏感性的，因此要研究用归纳法来进行材料设计，也必须找出对不同性能起主要作用的结构因素，这样才可能进一步提出表征这种结构因素的参量。因此归纳法在材料设计中的应用也要以广泛的结构知识为基础。

第一章 原子结构的量子力学基础

在本章我们将介绍关于原子核外电子运动状态的知识。关于原子结构的近代知识是建立在量子力学基础上的，因此一开始我们要介绍一些关于量子力学的基本概念，这些概念对于学习本课程其他一些章节（主要是第二章及第五章）也都是最基本及必要的。

量子力学是研究微观粒子运动规律的学说。如前所说，不同学科中微观粒子的含义可能不完全一样，例如从材料科学角度，微米级或亚微米级的粉料和晶粒可以看成是微粒了，但这显然不是量子力学研究的对象。因此我们首先应该对于在量子理论范围内关于“微观粒子”的含义作一个比较明确的说明。

量子力学所研究的微观粒子大体上具有这样的特性，即粒子运动的作用量的尺度与普朗克常数 h 相比不是很大。所谓作用量就是以能量 \times 时间（或长度 \times 动量或角动量）为量纲的物理量。普朗克（Planck）常数 $h = 6.62 \times 10^{-27}$ 尔格·秒，它就是一个作用量，通常我们称它为作用量子。这个量值是很小的，一般运动物体的作用量比这个值大得多。例如重量为20克，转速6000转/分，直径为2厘米的小齿轮，作用量可达 10^3 尔格·秒，把 h 与这个作用量值相比就完全可以忽略了。研究及处理这一类问题用不到量子力学，用经典的牛顿力学来处理这类宏观客体就足以得到令人满意的结果。但对于另一类问题则不然了，例如原子核外电子运动的问题，电子的静质量 $m_0 = 9.1 \times 10^{-28}$ 克，速度约为 10^8 厘米/秒，原子的尺度在 10^{-8} 厘米左右，故核外电子运动的作用量大致是 10^{-27} 尔格·秒数量级，其值与 h 相比不相上下，这种粒子的运动就属于量子现象，解决这类微观粒子的运动规律问题就必须用量子力学。

所以我们可以说，在某些现象中普朗克常数 h 起重要作用，不能被忽略掉，这种现象就称之为量子现象，量子力学是一门解决及处理这类现象的学说。

量子力学一开始是从物理学的领域内发展起来的，它深刻地揭露了微观粒子运动的本质，为研究物质的微观结构和性能关系提供了可靠的理论基础，并极大地改变了化学这门学科的面貌，使人们可能从根本上来研究物质的化合与分解。对于从事材料科学的研究人员和工程技术人员，若要较深入地理解材料各种物理性质的起因，提高探索新材料的自觉性，并向着能按预定性能设计新材料这一宏伟目标前进，具备一定的量子理论知识是必不可少的。

第一节 经典力学的困难及旧量子说的诞生

十九世纪下半世纪牛顿力学已经发展到了非常成熟的阶段。它在研究质量较大物体的运动规律中取得了极大的成功，例如在天文学中它正确地预言了海王星的存在。1863年麦克斯韦（Maxwell）又发表了著名的电磁场理论，把光与电磁波统一了起来。至此，经典力学可以说是一帆风顺，好象没有什么问题是它所不能解决的。但是到了十九世纪末期，在

一些问题面前经典力学遇到了无法克服的困难。

我们可以先看一下经典力学有些什么基本特点？在经典力学中用来表示所研究对象运动状态的物理参量如坐标、动量、速度、能量等等在原则上都是有确定值的。在运动过程中这些物理量可以变化，但这种变化是连续的。因此当初始条件确定后，在一定的外力作用下，只要方程可解就可以确切地预计物体的运动及其轨迹，无论是天体运行还是火箭的轨道都可以精确地预测到。经典力学的这些基本假定是如此有效，与我们生活经验又很统一，因此在物理学家的头脑中也留下了根深蒂固的印象，对它的正确性好象没有什么需要

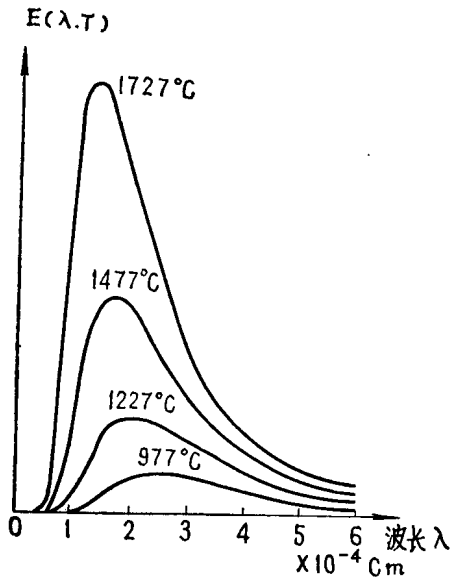


图 1-1 绝对黑体的辐射能力随波长分布的曲线

怀疑的。但毕竟只有实践才是检验真理的唯一标准。随着科学技术及生产水平的发展，物理实验的水平也在不断提高，反复确认了的实验现象与经典概念所发生严重的矛盾，要求冲破原有理论的束缚，旧的量子说就是在这种情况下应运而生的。下面我们主要从三个方面来介绍一下量子力学诞生前的量子说，这些学说又称为旧量子说。

一、黑体辐射及普朗克的量子假设

众所周知，固体受热就会发射能量，这种能量发射实际上是辐射电磁波。实验指出，当某物体温度一定时，在单位时间内，从物体表面一定面积上辐射出来的能量（即辐射能力）是按波长分布成一定规律的。这个规律可以用 $E(\lambda, T)$ 来表示，图1-1就是绝对黑体的辐射能力随波长分布的曲线。这个曲线告诉我们两点：

(1) 对同一种波长的辐射来说，温度愈高绝对黑体辐射的能量就愈大，曲线下的总面积代

表在该温度下单位时间内单位面积上绝对黑体辐射能量的总和，它是与温度的四次方成正比的。

$$\text{即} \quad \int_0^{\infty} E(\lambda, T) d\lambda = \sigma \cdot T^4 \quad (1-1)$$

式中 T ——绝对温标的温度；

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-5} [\text{尔格}][\text{秒}]^{-1} [\text{厘米}]^{-2} [\text{度}]^{-4}.$$

这个定律的形式可由热力学理论导出，称为斯忒藩 (S Stefan) - 玻耳兹曼 (Boltzmann) 定律。

(2) 由图 1-1 还可看出在 $E(\lambda, T)$ 对 λ 的曲线上有一个极大值，这个极大值所对应的波长 λ_m 是温度的函数，当绝对黑体温度升高时，最大辐射能力的波长向短波方向移动，两者的关系可由维恩 (Wien) 位移定律给出：

$$T \cdot \lambda_m = b \quad (1-2)$$

$b = 0.2897 [\text{厘米}][\text{度}]$ ，这个关系也可由热力学理论导出。当温度升高时最大辐射能力的波长向短波方向移动与日常经验也是一致的，例如在炉中煨烧铁，在温度较低时铁呈暗红

色，而温度升高时则渐渐明亮而至发出白色闪眼的光，这说明辐射的波长中短波成分愈来愈多。

虽然上述两个定律可由热力学理论导出，但是图 1-1 中每一温度下曲线的解析式，即绝对黑体辐射中辐射能力按波长分布的函数关系却不能由经典物理的理论推导出来。经过很多物理学家的反复计算但所得到的结果总是与实验事实不相符合。

1900年，普朗克作了一个大胆的假设。他认为吸收及辐射是固体中带电粒子进行谐振动时与周围电磁场交换能量的结果，而这些谐振子只能处于某些特定的状态，在这些状态中它们的能量是最小能量 ε_0 的整数倍。即只能在下列状态中：

$$\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, \dots, n\varepsilon_0, \dots$$

频率等于 ν 的谐振子的最小能量为

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (1-3)$$

普朗克认为在辐射或者吸收能量的时候，谐振子的能量不能连续地变化，而只能量子化地取分立的值。根据这个量子化的假设普朗克很好地推导出了绝对黑体辐射的能量分布函数，所得结果与实验现象很一致。普朗克的贡献并不仅仅是解决了热辐射的理论问题，更重要的是他关于能量量子化的假设，完全突破了经典力学中关于能量连续性的框框，这个量子假设，成了近代量子理论诞生的一个标志。

二、光电效应及爱因斯坦的光子学说

所谓光电效应就是一些金属（如钠、铯、锌、镉等）及它们的氧化物，在光的照射下会从表面发射出电子的现象。图 1-2 是光电效应的原理简图。紫外线或可见光可经过石英窗照到金属片 A 上（A 经过电池组 E、灵敏电流计 G 与另一电极 B 相连），因为 A 和 B 被封闭在高真空内，而通常电池组电压不是很高的（如 100 伏左右），因此在不受光照射时，A 与 B 之间不可能有电流通过。但若有适当频率的光通过石英窗照到 A 上时，金属 A 即发射出电子，因 B 是正极，故电子被 B 吸收，形成电流，检流计 G 的指针发生偏转。对这一现象的进一步研究，可发现如下特点：

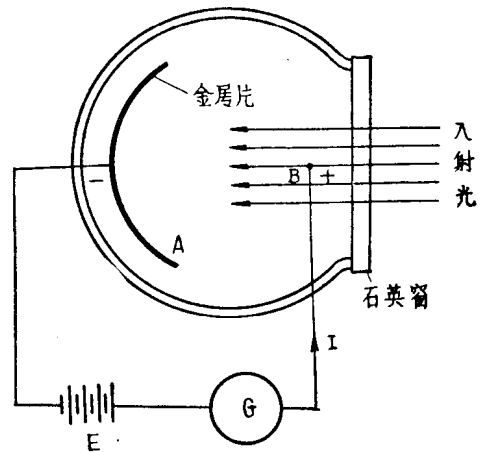


图 1-2 光电效应示意图

（1）对于一定的金属表面，有一个固定的频率 ν_0 ，如果 λ 射光的频率大于 ν_0 ，则有电子发射出，如果 λ 射光的频率小于 ν_0 ，则无论光的强度多大或照射时间多长，都不能使电子自金属表面逸出。这个频率称为阈频率，如铯的阈频率为 4.54×10^{14} ，相当于波长 $\lambda_0 = 6600 \text{ \AA}$ 。

（2）光电效应所产生的电流强度与照射光的强度成正比。

（3）由光电效应产生的电子（常称为光电子）的初动能，即光电子刚从金属表面中逸出时的动能，以直线关系随光的频率增大而增加，但与光照的强度没有关系。

（4）光电效应几乎没有滞后时间，即从光照到阴极发射出光电子只需不到 10^{-9} 秒的时间，而一旦光照停止，光电流也就中断。

光电效应是经典的电磁场理论所无法解释的。因为按照光的电磁波理论，当光照射在

6

物体上时，光波的电磁场使物体内的电子作受迫振动，受迫振动的振幅应该和光的强度成正比，因此电子是否能挣脱固体的束缚应该取决于光的强度。假若能发射出光电子，其初动能也应该决定于光的强度。而这些却与上述实验中观察到的结果不一致。

为了解释光电效应，爱因斯坦在1905年提出了著名的光子学说。这个学说认为光辐射是由一束以光速行进的粒子流组成的，这些粒子就是光子。光子具有一定的能量。光子的能量 E 和光的频率 ν 成正比，即

$$E = h\nu \quad (1-4)$$

这个比例系数也就是普朗克常数 h 。爱因斯坦认为光辐射的能量不是连续的，而是量子化的。当光子和物质相互作用时会发生能量交换，这种交换只能是整个地吸收或放出一个光子。

利用上述假设，爱因斯坦成功地解释了光电效应。当频率大于阈频率的单色光投射到金属片上时，每一个被吸收的光子可以打出一个电子来，入射光强度大就表示入射光束中的光子数多，因此可以产生较多的光电子，所以光电流的大小和入射光的强度成正比。光子被吸收时，它的全部能量 $h\nu$ 就给予被它打出来的电子，但电子自金属表面逸出需要克服金属对这个电子的束缚力而作功，即需要有一定的最低能量 E_0 ，这个 E_0 称为逸出功或功函数。故按照能量守恒定律，电子可能获得的最大动能只有

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - E_0 \quad (1-5)$$

这就是著名的爱因斯坦光电效应方程。

如 $h\nu < E_0$ ，则光子能量不足克服电子的逸出功，也就不会有光电效应产生。

如 $h\nu = E_0$ ，光电子刚刚有可能逸出，但是动能为零，这个频率 ν_0 就是阈频率 ν_0 。

入射光频率愈高，即光子能量愈大，光电子的动能也就随着增加。在入射光频率不变的情况下，增加光的强度只增加入射光子的数目而不改变光子的能量，这样每个光电子吸收的能量仍然不变，因此光电子的初始动能只和入射光的频率有关而和光的强度无关。光子能量是一次地被原子所吸收的，因此不需要任何能量累积时间，故光电效应几乎没有滞后时间。

爱因斯坦的光子学说，指出了光的二象性。光子说并不是要取消光的电磁波学说，恰好是补充了光的电磁波学说。对于光的本性我们不能用形而上学的观点去理解它，而只能按照事物的本来面目辩证地去理解它。关于光的本性历史上曾经有过微粒说与波动说的长期争论，所以引起争论就是认为光如果是微粒就不能是波，或者反之。但事实告诉我们光具有微粒性及波动性的双重性质，即波、粒二象性。因此我们就应该按照它的本来面目把它理解为：不连续的微粒性和连续的波动性相互依存和相互排斥的矛盾统一体。同时又要看到矛盾的双方在一定条件下可以相互转化，凡是光和实物相互作用的过程中（如光电效应）微粒性比较突出，是矛盾的主要方面；而在光的传播过程中的现象（如衍射，干涉等）波动性比较突出，成为矛盾的主要方面。人类对于光的本性的认识一定还会前进和发展，而且这种前进和发展无疑地会进一步证实辩证唯物主义认识论的正确。

关于光的波、粒二象性我们可以进一步作如下的讨论和分析：

按照爱因斯坦的狭义相对论中关于质能统一的定律，一定能量 E 的光子必然具有质量 m ，它符合

$$E = mc^2 \quad (1-6)$$

而光的电磁波理论告诉我们，光的波长 λ 、频率 ν 及光速 c 三者有下列关系

$$\lambda \cdot \nu = c \quad (1-7)$$

按上两式，我们有

$$E = mc \cdot \lambda \cdot \nu \quad (1-8)$$

因为 $E = h\nu$ ，故可得

$$h\nu = mc \cdot \lambda \cdot \nu \quad (1-9)$$

质量与速度相乘就是动量 p ，所以我们可以导出

$$h = p \cdot \lambda \quad (1-10)$$

以后我们经常用到的是圆频率 ω ，它的值等于 $2\pi\nu$ ；另外我们引进波矢 k 的概念， k 是一个矢量，其方向代表波的传播方向。光子的动量 p 也是一个矢量，其方向由光子运动方向所决定。因为光子具有波粒二象性，所以 p 与 k 的方向是一致的。 k 的大小定义为 $2\pi/\lambda$ ，即 2π 内的波数。故有时也把 k 称为波数。今后在处理很多问题时 k 的方向是很明确的，如在一维问题中就只归结为 $+x$ 方向或 $-x$ 方向了，这样就可用 $+k$ 及 $-k$ 来代表其方向，在这种情况下我们就不一定再把它写成矢量的符号。此外我们还常用 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 来代替 h ，这样在表达上有很多方便。

经过上述变换，光的能量与动量可以写成

$$E = \hbar\omega \quad (1-11)$$

$$p = \hbar k \quad (1-12)$$

这两个公式是关于光的波、粒二象性的重要表达式，在公式的左边是能量与动量，显出了粒子性；而公式右边是频率及波矢，显出了波动性；两者由普朗克常数统一起来。以后我们会看到这两个关系还可以推广到电子等其他实物粒子的二象性上去。

三、玻尔 (Bohr) 原子模型

自从 α 粒子对原子散射证实了原子中心存在原子核以后，1910年卢瑟福(Rutherford)提出了关于原子结构的行星模型，这个模型认为原子是由位于原子中心的很小的原子核及围绕其周围运动的电子组成的，与行星绕太阳的运动相类似。但这个模型在理论上存在着极大的困难，因为按照传统的电磁波理论，带负电的电子围绕带正电的原子核旋转应该有电磁波辐射出去，即有能量的损失，结果旋转半径应该逐渐变小而使电子最终落在原子核上。而且电子旋转时，随着轨道半径之缩小，辐射的电磁波频率也应该有所改变，故辐射的光波也应该具有各种不同的频率。而事实上当时已经积累了大量关于氢原子光谱的数据，证明氢原子所辐射的光谱，仅有若干一定频率的光谱线而不是连续的谱带。一个合理的原子结构模型应该与这些实验事实不相矛盾。

为了解释这些现象，玻尔在1913年用量子说对原子结构作了如下假设：玻尔认为电子在原子中并非沿着任意轨道运动，而是沿着有一定半径及能量 E 的轨道旋转的。在这些轨道上旋转时，原子处于稳定状态，即不随时间而改变的定态。电子可以从一个轨道跃迁到另一个轨道，也即从一个定态转变为另一个定态，在这过程中才有能量的辐射或吸收。这种辐射或吸收的能量值，即为两定态能量之差，其表现形式就是一定频率的光。如 E_2 及 E_1 表示两个轨道的能量，则能量的变化为

$$E_2 - E_1 = h\nu = \hbar\omega \quad (1-13)$$

电子运动的轨道应符合什么条件呢？玻尔提出电子运动轨道的动量矩 m_0vr 要满足如下的量子化条件：

$$m_0vr = n\hbar \quad (1-14)$$

n ：1, 2, 3……正整数

对于氢原子，当电子以 r 为半径绕核旋转时，圆周运动的离心力与库仑引力相互平衡，因此有

$$\frac{m_0v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad (1-15)$$

式中 e ——电子电荷，等于 4.8×10^{-10} 静电单位或 1.6×10^{-19} 库仑；

m_0 ——电子的静质量。

按 (1-14) 及 (1-15) 式可解得

$$r = n^2 \frac{\hbar^2}{m_0e^2} = n^2 a_0 \quad (1-16)$$

当 $n = 1$ 时

$$r = a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0e^2} = 0.53 \text{ \AA} \quad (1-17)$$

a_0 称为第一玻尔轨道半径（简称玻尔半径）。

按照能量守恒原理，氢原子的总能量应该等于其动能及位能之和。位能的大小是这样规定的：假设在电子与原子核相距无限远时相互间无作用，定义此时电子与原子核之间的位能（或称相互作用势能、势能）为零。当形成距离为 r 的原子时，其互作用势能 U 为：

$$U = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} \quad (1-18)$$

负号表示组成原子时的位能小于原来电子与原子核无作用（相距无限远）时的能量。因为原子核的质量较电子大得多，可以近似地看成核是固定不动的，这样原子的总能量就等于电子的动能及位能之和。

按 (1-15) 式，我们有
$$m_0v^2 = \frac{e^2}{r} \quad (1-19)$$

故总能量
$$E = \frac{1}{2} m_0v^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r} \quad (1-20)$$

把 (1-16) 式代入，可得

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_0e^4}{n^2\hbar^2} = -R \frac{1}{n^2} \quad (1-21)$$

式中 $R = \frac{m_0e^4}{2\hbar^2}$,

当 $n = 1$ 时， $E = E_0 = -R = -13.6 \text{ eV} \quad (1-22)$

eV 即电子伏特是微观领域内常用的能量单位， $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-12}$ 尔格。 E_0 就是氢原子的基态能量。

玻尔理论所得到的结果与氢原子光谱的实验事实符合得非常好。例如按玻尔模型，电子在 n_2 及 n_1 两个状态之间跃迁时，其发射或吸收的辐射频率，应该有

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \quad (1-23)$$

或

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{m_0 e^4}{4\pi\hbar^3 c} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} \right) \quad (1-24)$$

式中 $\frac{m_0 e^4}{4\pi\hbar^3 c} = \tilde{R}$ 称为里德堡(Rydberg)常数，可从基本常数 \hbar 、 c 、 m_0 、 e 求得，计算值为 109737 厘米 $^{-1}$ ，实验值为 109677.6 厘米 $^{-1}$ ，两者很接近。其所以有出入是因为在氢原子中，电子实验上不是绕原子核而是绕着整个体系的质心而运动的，因此在里德堡常数中的 m_0 应该用折合质量 μ 来代替，

$$\mu = m_0 M / m_0 + M \quad (1-25)$$

m_0 和 M 分别由电子和原子核的质量，氢原子核质量 M 约为电子静质量 m_0 的1836倍。当把折合质量代入，计算出来的里德堡常数与实验值就非常符合了。

在玻尔模型基础上，威尔逊(wilson)及索末菲(Sommerfeld)又发展了椭圆轨道理论，可以更多地解释一些光谱现象。但玻尔模型终究还是在经典物理基础上，加上了量子化条件的假设。至于这个条件为什么要这样加上去，理论本身不能作出回答，因此它是不彻底的，并不反映原子中电子运动的本质。所以它虽然在解释氢原子光谱中取得了巨大成功，但是在多电子原子及分子结构等问题上却完全不适用了。只有量子力学的建立才完全解决了这一矛盾。

第二节 波、粒二象性

在前一节我们已经对光具有波、粒二象性作了讨论，这一节我们将对实物粒子的波动性作比较详细的讨论。关于实物粒子也有波、粒二象性的理论，对于量子力学的发展有重大意义。可以说，量子现象以及微观粒子在运动特征上有别于经典力学规律的根本原因就在于微观粒子具有波、粒二象性。

一、电子和其他实物粒子的波动性

1924年法国物理学家德布罗意(De Broglie)指出，波动和粒子的二象性不仅为光所特有，而且具有普遍性，它也存在于其他实物粒子中。他说：“整个世纪来，在光学上，比起波动的研究方法，是过于忽略了粒子的研究方法；在实物理论上，是否发生了相反的错误呢？是不是我们把粒子的图象想得太多，而过分忽略了波的图象？”他认为任何运动着的物质粒子也伴随着一个波。这个波现称为德布罗意波或物质波。德布罗意进一步假设，对于实物粒子，也可按(1-11)及(1-12)式得到 $E = \hbar\omega$ 及 $p = \hbar k$ 或有

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \quad \text{及} \quad k = \frac{p}{\hbar} \quad (1-26)$$

在经典力学的波动理论中，我们知道一个沿 x 方向传播的平面波函数是可以复数表示

$$y = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (1-27)$$

式中 A 为振幅， k 为波矢， ω 为圆频率。

把(1-26)式代入(1-27)式,并把 y 改成 ψ ,我们就得到了对于具有确定动量 P 及能量 E 的自由粒子的德布罗意波函数

$$\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}(P \cdot x - Et)} \quad (1-28)$$

关于这个波函数的物理意义我们留在下一节再作讨论。下面我们先说明德布罗意的波、粒二象性假设是如何在实验中得到证实的。

二、电子衍射现象

德布罗意的假设与前一节所提到的爱因斯坦光子说的诞生有这样的区别,后者是为了解释一定实验现象而作出的革命性假设。而前者则是在尚未实验现象证实前所作出的大胆预言。在德布罗意提出他的假设后不到三年,戴维逊(Davisson)和革末(Germer)的电子衍射实验成功地证实了德布罗意的假设。这个实验是这样做的:如图1-3所示,由电子枪产生的电子束流,被加速到所需的能量,射在镍单晶的(111)面上。镍原子在该晶面上作规则排列。若我们把入射电子当作有一定波长的平面波来处理时,在不同的 θ 角就会产生不同的干涉效应。由于实验中所用加速电压很小,衍射主要是由表面原子层产生的,其原理如图1-3b所示。

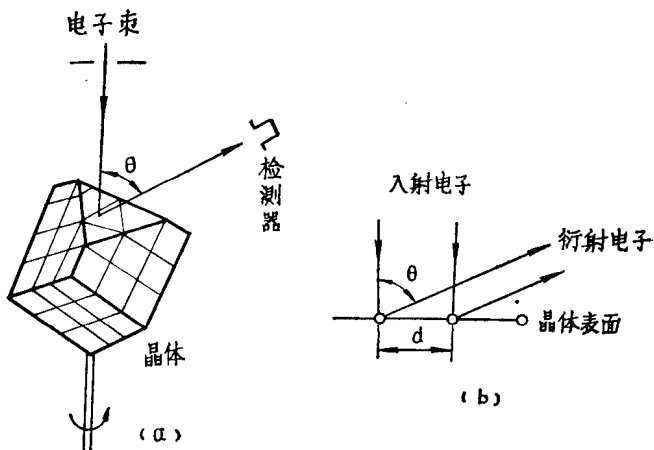


图 1-3 电子衍射实验示意图

(a)实验布置; (b)原理示意

当 θ 角符合

$$d \sin \theta = n\lambda \quad (1-29)$$

即相邻原子反射波的位相差是波长的整数倍,干涉的结果使波加强。式中 n 为整数, d 为相邻原子的间距。德布罗意的理论是否正确就可以用晶体对电子是否产生衍射来检验。因为按公式(1-26) $k = \frac{p}{\hbar}$,我们可以有德布罗意波长

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (1-30)$$

戴维逊实验中典型的数据如下: $d = 2.15 \times 10^{-8}$ 厘米,加速电压为54伏,故电子所获得的能量为54eV,结果用检测器测得在 50° 时电子束强度有极大值。而按德布罗意理论可计算如下:

电子在加速电压 E 作用下所具有的动能 T 为 $eE = \frac{1}{2} m_0 v^2$,而 $\lambda = \frac{h}{m_0 v}$,故可得

$$\lambda = h / \sqrt{2 m_0 e E} \quad (1-31)$$

因为 m_0 、 e 、 h 均为常数,代入可得

$$\lambda = \sqrt{\frac{150.4}{E}} (\text{\AA}) \quad (1-32)$$

式中 E 的单位为伏。在上述实验条件下, 即 $E = 54$ 伏时, $\lambda = 1.66 \text{ \AA}$ 。代入 (1-29) 式, 当 $n = 1$ 时

$$\theta \approx 50^\circ$$

与实验结果完全一致, 证实了德布罗意的假设。

以后汤姆逊 (Thomson) 又用电子束穿透多晶铂的薄膜, 获得了与晶体对 X 线成衍射中所用德拜 (Debye) 法类似的结果, 电子具有波动性已经是不容置疑的事实了。现在电子衍射已经成了研究材料表面及微区结构的重要实验方法。这些实验都雄辩地证实了德布罗意假设的准确性。在 1929 年又有人发现氢原子及氢分子也能按德布罗意理论进行衍射, 后来发现中子也能衍射, 这说明实物粒子 (不仅是电子) 确实具有波动性。

三、如何理解实物粒子的波动性

按照汤姆逊的实验, 当一束电子射在多晶试样上, 将会产生衍射锥而在照片上出现衍射环 (如图 1-4 所示)。这的确是关于运动电子具有波动性的有力证据。现在我们要问:

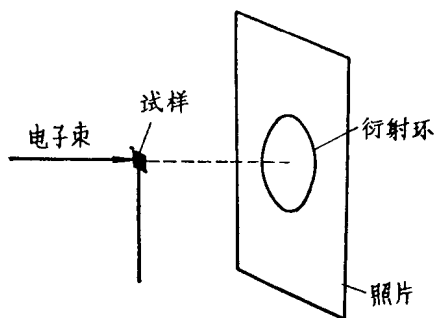


图 1-4 电子衍射环

这种波动性与经典波是否完全相同呢? 为了说明这一点我们把矛盾尖锐化, 假若我们在实验中造成这样的条件, 即只让一个个电子依次射在试样上。如果我们把电子看成经典波, 那末每一个电子就会在照相底片上形成一个衍射环, 只是这个环的强度很弱而已。这样一来岂非可以把一个电子分成很多部分了吗? 但事实上电子的微粒性决定电子是不能分开的, 它只能在照片上形成一个斑点, 用非常弱的电子束所做的实验也证实了这一点。那末衍射图形又是如何形成的呢? 回答是电子束中的大量电子,

有的在这儿形成斑点, 有的在那儿形成斑点, 衍射图形是这些斑点统计分布的结果。因此大量电子所得到的衍射强度分布图形实际上是一个一个电子落在照片上各点的几率分布的结果, 而波动性正是反映了这种几率分布的规律。所以我们既不能把电子看成是经典意义上的波, 也不能看成是有一定运动轨道的实物粒子。说它有微粒性是因为我们不能把它分成几部分; 说它有波动性是因为我们不能在经典意义上来确切预言一个电子的运动轨迹, 而只能描述其几率分布的规律, 因此它具有统计性, 这种统计规律要用它的波动性来描述。

波、粒二象性是我们理解量子理论的基础, 量子力学中很多规律都不能离开二象性来了解。那末我们能不能感受到如枪弹射出、汽车奔驰等这样实物运动过程的波动性呢? 原则上德布罗意假设对这些实物对象也是合适的, 但正象我们在本章一开始就已经指出过那样, 这些运动物体的作用量比 h 要大得多, 因此用经典力学去处理这类问题就足够正确, 与这些物体的粒子性相比, 波动性就根本显不出来。

第三节 波函数的物理意义及其性质

一、波函数的几率解释

在 (1-28) 式中我们已写出了对于有确定动量及能量的自由粒子的德布罗意波函数有如下形式: